

用角分辨紫外光电子能谱研究 GaP 的能带结构*

卢学坤 侯晓远 丁训民 陈 平

复旦大学表面物理实验室, 上海, 200433

1989 年 11 月 7 日收到

本文利用 HeI 紫外线作为激发源, 测量了 GaP(111) 面的角分辨紫外光电子能谱, 通过详细的数据分析, 解释了谱中观察到的各光电子峰. 实验测得的体电子能带结构特征与理论符合较好.

PACC: 7125T

一、引 言

用固定能量的光子 (He 放电光源) 测量 GaP (111) 面的角分辨紫外光电子能谱 (ARUPS) 时, 谱中出现了丰富的光电子峰结构. 对这些结构作出合适的解释有助于理解 GaP 材料的能带结构. 众所周知, 高强度连续可调的同步辐射光源的出现, 给半导体材料的能带结构研究提供了强有力的工具. 原则上, 人们可以测量能带在 K 空间任意方向的色散关系. 但也应注意到, 人们并不能随时随地地利用同步辐射光源, 在绝大多数实验室中, 传统的气体放电紫外光源或固定光子能量的 X 射线光源仍占主导地位, 如何利用这些简单的光源得到尽可能多的能带信息, 这无疑是一个十分现实的课题. 本文采用 HeI 紫外线光源对 GaP(111) 面在这方面作了一定的尝试.

二、实验装置与样品

实验在角分辨电子能谱仪 ADES 400 上进行, 真空室基本压强为 10^{-10} Torr. 样品是冶金工业部有色金属研究院提供的 n 型 GaP (111) 单晶片, 掺杂浓度 $n = 5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. 首先用无水乙醇和丙酮清洗去油, 然后装入真空室, 系统经 150°C 烘烤 24h, 除气后, 用 1kV Ar^+ 轰击样品表面 40min, Ar^+ 束流约 $5\mu\text{A}$, 随后在 480°C 温度下退火 40min, 反复轰击退火, 直至 X 射线光电子能谱 (XPS) 检测无碳 (C)、氧 (O) 沾污. 经过处理的样品, 表面呈现 X 再构^[1].

由于 ADES 400 系统上的能量分析器接收角很小 (约 $\pm 4^\circ$), 而且分析器可以绕样

* 国家自然科学基金资助的课题.

品旋转,见图 1(a)所示,所以可以测量样品的 ARUPS. 图 1(b) 是测量 ARUPS 时的取向示意图. $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 是样品的法线方向,实验时通过低能电子衍射 (LEED) 图样监测,将样品绕法线旋转,使 $[\bar{1}10]$ 方向垂直向上,沿水平方位在不同的极角 θ 处测量 ARUPS,则光电子的动量垂直分量 $K'_\perp$ 平行于 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 方向,其平行分量 $K'_\parallel$ 沿 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向,符号右上角的撇号表示该量是体外光电子的末态动量,这两个分量与光电子的初态动量 K 的相应分量 $K_\perp$ 和 $K_\parallel$ 有一定的联系. 通过适当的计算,可以确定一定能量的光电子的初态动量,从而确定它们在 K 空间的位置.

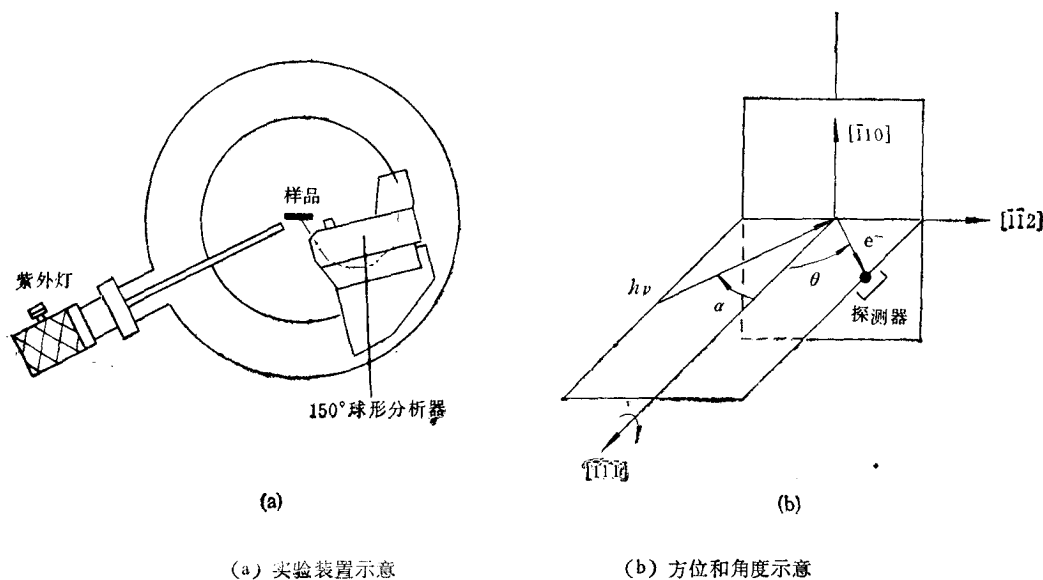


图 1 角分辨紫外光电子能谱测试示意图

实验中测量 ARUPS 时,采用 HeI 紫外线(光子能量 $h\nu = 21.2\text{eV}$)作激发源,入射线与样品法线夹角 α 为 45° ,分析器通能取 10eV .

三、实验结果与分析

图 2 显示了 HeI 紫外线激发的 GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面非正出射(极角 $\theta = 20^\circ$) 和正出射的 ARUPS,同时还给出角积分谱(在另一台仪器 ESCALAB-5 上测得,样品制备与前述相同). 在角积分谱中有 4 个明显的峰 A, B, C 和 D,若以价带顶 (VBM) 为 0,则峰位分别在 -2.4 , -4.5 , -7.0 和 -12.5eV ,其中 A, C 两峰较宽. 正出射的 ARUPS 中有 3 个明显的光电子峰 X, Y 和 Z, 峰位分别在 -1.4 , -3.2 和 -7.0eV . 20° 角出射的 ARUPS 中光电子峰结构最为丰富,有 6 个明显的峰 I, II, III, IV, V 和 VI, 峰位分别在 -1.4 , -3.2 , -4.5 , -5.8 , -7.0 和 -13eV . 角积分谱信号强度较大,但其结果失去了光电子发射的角度信息,得到的只是非常粗略的价带结构. 而角分辨谱则将光电子峰分解得更为细致,从中可以得到较为详尽的价带结构. 将角积分谱和 20° 角出射的 ARUPS 对比可以发现,角积分谱中较宽的峰 A 在 20° 角出射的 ARUPS 中分解为峰

I 和峰 II, 较宽的峰 C 分解为峰 IV 和峰 V, 而峰 B 和峰 D 则分别与峰 III 和峰 VI 相对应. 值得注意的是, 以前的研究结果表明^[1], 这些结构均不受氢 (H) 吸附影响 (只有峰 A, X 和 I 的靠近 VBM 的部分例外, 这在文献[1]中被归结为表面态的贡献), 因此, 将它们归因于体电子结构的贡献是合理的. 下面将确定这些峰所对应的光电子在体内 K 空间中的位置. 为此将首先导出通过光电子初态能量确定其对应动量的公式, 并且确定几个必需的常数, 然后再计算这些光电子峰所对应的初始动量.

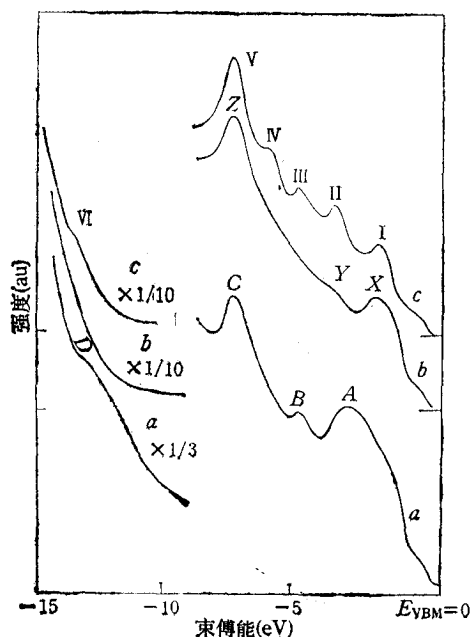


图2 GaP(111) 面 ARUPS 和角积分 UPS 曲线
a 为角积分谱; 曲线 b 为正出射角分辨谱; 曲线 c 为非
正出射角分辨谱 ($\theta = 20^\circ$)

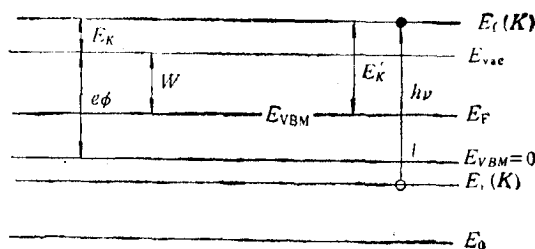


图3 能级关系示意图

1. 由光电子的初态能量 $E_i(K)$ 计算相应的初态动量 K 的公式^[2]

图3是考虑问题所需的能级关系图. 图3中所有能级均以价带顶能级 $E_{VBM} = 0$ 为参照, E_F 为费密能级, E_{vac} 为真空能级, 电子被激发到 E_{vac} 以上就成为自由电子, E_K 为真空中(体外)电子动能, E'_K 为仪器测得的光电子动能, W 为功函数.

先作如下两个假设:

1) 初态能级 $E_i(K)$ 上的电子在光子 $h\nu$ 的激发下发生直接跃迁, 跃迁到末态能级 $E_f(K)$ 上. 根据能量守恒得

$$E_f(K) = E_i(K) + h\nu. \quad (1)$$

2) 光电子的末态是近自由电子态, 则处于末态的体内, 电子有如下类自由电子的色散关系:

$$E_f(K) = \hbar^2 |K|^2 / 2m + E_0, \quad (2)$$

式中 m 为电子质量, E_0 为体内电子在晶体场中的平均势能参考点, 也称光学势, 决定了价

带底相对于 VBM 的位置^[3], 见图 3. 根据 Chelicowsky 等人^[4]的计算, 取 $E_0 = -13\text{eV}$.

对体外电子动量的水平分量 $K'_\parallel$ 有如下关系:

$$K'_\parallel = (2mE_K)^{1/2} \sin \theta / \hbar. \quad (3)$$

从图 3 中可知

$$E_t(\mathbf{K}) = E_K + e\phi. \quad (4)$$

综合(1)和(4)式可得

$$E_K = E_i(\mathbf{K}) + h\nu - e\phi. \quad (5)$$

将(5)式代入(3)式得

$$K'_\parallel = [2m(E_i(\mathbf{K}) + h\nu - e\phi)]^{1/2} \sin \theta / \hbar. \quad (6)$$

由水平分量动量守恒得

$$K_\parallel = K'_\parallel.$$

所以

$$K_\parallel = [2m(E_i(\mathbf{K}) + h\nu - e\phi)]^{1/2} \sin \theta / \hbar. \quad (7)$$

考虑到 $K^2 = K_\parallel^2 + K_\perp^2$, 由(2)式可得

$$\begin{aligned} \hbar^2 K_\perp^2 / 2m &= E_t(\mathbf{K}) - E_0 - \hbar^2 K_\parallel^2 / 2m \\ &= E_i(\mathbf{K}) + h\nu - E_0 - (E_i(\mathbf{K}) + h\nu - e\phi) \sin^2 \theta \\ &= [E_i(\mathbf{K}) + h\nu - e\phi] \cos^2 \theta - (E_0 - e\phi), \end{aligned}$$

则

$$K_\perp = \{2m[(E_i(\mathbf{K}) + h\nu - e\phi) \cos^2 \theta + 13 + e\phi]\}^{1/2} / \hbar. \quad (8)$$

这样, 当 $e\phi$ 被确定以后, 就可以用(7)和(8)式来计算所测得的 $E_i(\mathbf{K})$ 相应的 $K_\perp$ 和 $K_\parallel$.

2. 由实验测定 $e\phi$

从图 3 可知

$$e\phi = W + (E_F - E_{\text{VBM}}). \quad (9)$$

因此实验确定 $e\phi$ 实际上包含着确定两个参数, 即费密能级 E_F 相对 VBM 的位置和功函数 W .

文献[1]曾报道在同样的 GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 表面上测得 $E_F - E_{\text{VBM}}$ 值为 0.8eV, 这里采用以前的测量方法, 得到同样的结果.

功函数 W 可以直接从 ARUPS 谱中测得. 在谱中, 记二次电子在低动能端外推的截止值与 E_F 的能量间隔为 Δ , 则 $W = h\nu - \Delta$. 然而实验中发现, ARUPS 二次电子总被仪器功函数截断, 为了看到完整的二次电子峰, 将样品对地加 3.10V 的负偏压, 使整个谱向低束缚能端平移 3.10eV, 以避免仪器功函数的影响. 这样测得 $W = 4.0\text{eV}$ (谱图这里没有给出).

将测得的 $E_F - E_{\text{VBM}} = 0.8\text{eV}$ 和 $W = 4.0\text{eV}$ 代入(9)式, 可得

$$e\phi = 4.8\text{eV}.$$

考虑到 $h\nu = 21.2\text{eV}$ 和 $e\phi = 4.8\text{eV}$, (7) 和(8)式可写成

$$K_\parallel = 0.5121(E_i(\mathbf{K}) + 16.4)^{1/2} \sin \theta, \quad (10)$$

$$K_{\perp} = 0.5121[(E_i(K) + 16.4)\cos^2\theta + 17.8]^{1/2}, \quad (11)$$

式中能量均以 eV 为单位, $K_{\parallel}$ 和 $K_{\perp}$ 以 $\text{\AA}^{-1}$ 为单位.

现在可以用(10)和(11)式来确定 ARUPS 中观察到的谱峰所对应的光电子初始动量 $K_{\parallel}$ 和 $K_{\perp}$, 结果见表 1. 图 4 标出这些点在 K 空间中的位置, 其中实心正方形为正出射的数据点, 实心圆点为 20° 角出射的数据点. 显然正出射的数据点是排列在 $\overline{\Gamma L}$ 线上的, 而 20° 角出射的数据点则近似排列在一条直线上, 这条直线与 $\overline{\Gamma U}$ 直线靠得很近, 称之为 $\overline{\Gamma'U'}$ 线. 根据 III-V 族化合物半导体材料能带结构的连续性可以推测, 能带结构在 $\overline{\Gamma'U'}$ 线上和在 $\overline{\Gamma U}$ 线上应该相似. 不妨将这些点投影到 $\overline{\Gamma U}$ 线上与 Chelicowsky 等人^[4]计算的能带结构做一比较, 见图 5. 可以看出, 峰 III(-4.5eV) 和峰 IV(-5.8eV)

表 1 GaP(111) 表面 ARUPS 中谱峰所对应的光电子的初始能级和相应初始动量

	峰 号	$E_i(\text{eV})$	$K_{\parallel}(\text{\AA}^{-1})$	$K_{\perp}(\text{\AA}^{-1})$
正出射	X	-1.4	0	2.933
	Y	-3.2	0	2.851
	Z	-7.0	0	2.671
非正出射 ($\theta = 20^\circ$)	I	-1.4	0.6783	2.853
	II	-3.2	0.6363	2.779
	III	-4.5	0.6042	2.725
	IV	-5.8	0.5702	2.669
	V	-7.0	0.5370	2.616
	VI	-13	0.3230	2.336

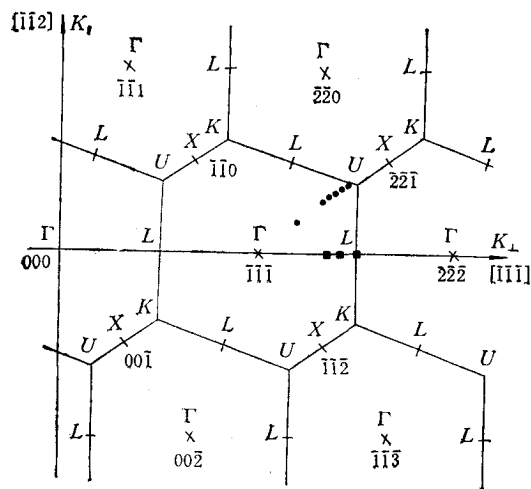


图 4 光电子峰所对应的初始状态在 K 空间中的位置
实心正方形为正出射的数据点; 实心圆点为 20° 角出射的数据点

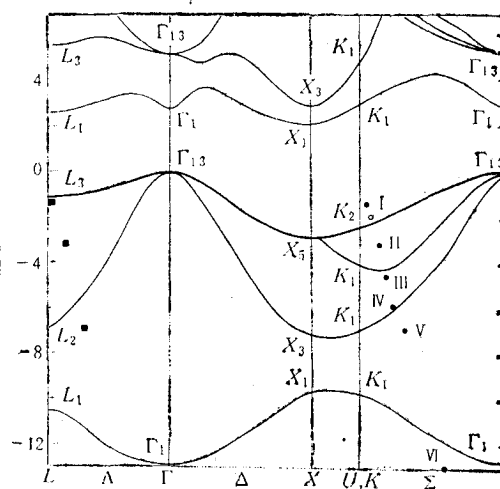


图 5 实验数据与理论计算结果比较 实线为 Chelicowsky 等人^[4]计算的能带曲线

两点与计算结果符合得非常好. 峰 I(-1.4eV) 实际上包含有表面态的贡献, 应对峰位进行修正. 以前的研究表明^[3], 表面态位于 VBM 下 1.3eV 处, 考虑到这个因素, 考察了

表面态被氢吸附饱和以后的 ARUPS, 发现体贡献的光电子峰应大致位于 -1.8eV 处. 修正后的峰 I 数据点见图 5 中的空心圆圈, 显然与实验也符合得很好. 峰 II (-3.2eV), 峰 V (-7.0eV) 和峰 VI (-13eV) 与理论结果偏差较大, 似乎不能仅以 $\overline{\Gamma U'}$ 与 $\overline{\Gamma U}$ 线的偏离来解释. 从谱中来看, 峰 VI 的强度很弱, 几乎淹没在二次电子背景中, 这很可能不是体带的特征, 而是某种共振态或俄歇过程的贡献. 而峰 II 和 V 则有可能来源于背向键的表面态贡献, 这种态受表面氢吸附影响不大, 难以用氢吸附来识别.

再看 $\overline{\Gamma L}$ 线上的 3 个正出射数据点. 同样, 峰 X (-1.4eV) 也包含有表面态的贡献, 但这里表面态峰位于 -0.6eV 处^[1], 体态贡献的峰位确定受其影响不是很大, 因此, 这里的峰位修正可以忽略. 从图 5 中来看, 这一点与理论符合较好. 峰 Z (-7.0eV) 所对应的能量比理论预言的略低, 这表明能带在这一点比理论预言的要更平缓一些. 峰 Y (-3.2eV) 很可能与 20° 角出射情形中的峰 II 是同一来源.

总之, GaP ($\overline{\Gamma\Gamma\Gamma}$) 面正出射的角分辨紫外光电子能谱中峰 Z, 峰 X 的一部分和沿 $[\overline{\Gamma\Gamma 2}]$ 方向倾斜 20° 角出射的谱中峰 III, IV, I 的一部分为体能带的电子所贡献. 而峰 Y 以及峰 II, V 和 VI 则可能是背向键和共振态或俄歇过程的贡献.

四、结 论

本文利用 HeI 紫外线作激发源, 测量了 GaP ($\overline{\Gamma\Gamma\Gamma}$) 面正出射和非正出射 (沿 $[\overline{\Gamma\Gamma 2}]$ 方位极角 $\theta = 20^\circ$) 的角分辨紫外光电子能谱. 通过详细的数据分析, 识别了谱中各光电子峰的来源, 发现正出射的谱与布里渊区中 $\overline{\Gamma L}$ 线的体电子状态特征相联系, 而 20° 角出射的谱则呈现出丰富的光电子峰, 主要与和 $\overline{\Gamma U}$ 相近的一条线上的体电子状态特征相联系. 实验结果中体能带的特征与 Chelicowsky 等人^[4]的非定域赝势法计算结果符合得较好. 另外, 实验中还观察到非体能带特征的光电子峰, 初步归结为背向键、共振态或俄歇过程的贡献.

本工作还得到上海市科学技术委员会自然科学基金的资助.

[1] 卢学坤、董国胜, 物理学报, **38**(1989), 1974.

[2] T. C. Chiang, J. A. Knapp, M. Aono and D. E. Eastman, *Phys. Rev.*, **B21**(1980), 3513.

[3] P. K. Larsen, J. H. Neave and B. A. Joyce, *J. Phys. C*, **14**(1981), 167.

[4] J. R. Chelicowsky and M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B14**(1976), 556.

GaP BAND STRUCTURE STUDIED BY ARUPS

LU XUE-KUN HOU XIAO-YUAN DING XUN-MIN CHEN PING

Laboratory of Surface Physics, Fudan University, Shanghai, 200433

(Received 7 November 1989)

ABSTRACT

HeI ultraviolet light has been used to take angle resolved ultraviolet photoelectron spectra (ARUPS) of GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) surfaces. The observed photoelectron peaks have been explained based on detailed analysis of the data. The measured characteristics of the bulk band structure agrees well with the theoretical prediction.

PACC: 7125T